

PTO 03-460

German Patent

Document No. EP 0 893 117 A2

**High-Molecular Cationic Copolymers**

[Hochmolekulare kationische Copolymere]

Dr. Peter Hössel et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Washington, D.C.

November 2002

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

Country : Europe

Document No. : EP 0 893 117 A2

Document Type : Patent Application

Language : German

Inventors : Dr. Peter Hössel, Dr. Stephan  
Kothrade, Dr. Axel Sanner, Dr.  
Katrin Zeitz, Hans-Jürgen  
Raubenheimer and Dr. Volker  
Schehlmann

Applicant : BASF AKTIENGESELLSCHAFT

IPC : A61K 7/06

Application Date : July 8, 1998

Publication Date : January 27, 1999

Foreign Language Title : Hochmolekulare kationische  
Copolymere

English Language Title : **High-Molecular Cationic Copolymers**

## Specification

This invention relates to the use of polymers obtainable by radically initiated copolymerization of monomer mixtures consisting of:

- (a) 1 to 99.99% by weight of a cationic monomer or quaternizable monomer,
  - (b) 0 to 98.99% by weight of a water-soluble monomer,
  - (c) 0 to 50% by weight of another radically copolymerizable monomer and
  - (d) 0.01 to 10% by weight of a bi- or multifunctional radically copolymerizable monomer,
- and subsequent quaternization of the polymer, provided that, as monomer (a), one employs a nonquaternized monomer as active substances in cosmetic preparations, preferably in cosmetic preparations for the hair, in particular, as conditioners in shampoos.

Cationic polymers are used as conditioners in cosmetic formulations. They first of all bring about an improvement of the wet combing capability of the hair. Besides, cationic polymers prevent the electrostatic charging of the hair.

In shampoos, one employs, above all, cationic cellulose derivatives (polyquaternium 10). Of course, in these compounds, one could observe a build-up effect, that is to say, in case of

---

<sup>1</sup> Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

repeated application, the hair is covered with the conditioner and feels sort of weighted down.

Copolymers from acrylamide and dimethyldiallyl ammonium chloride (polyquaternium 7) are also used. Of course, they entail the disadvantage of high residual monomer contents because acrylamide and dimethylallyl ammonium chloride display unfavorable copolymerization parameters.

It was the object of this invention to find a cationic conditioner for shampoos with improved effectiveness and without any of that build-up effect.

Quaternized polymers and their use as conditioners in hair-care formulations are known.

For example, EP 246580 describes the use of homo- and copolymers of 3-methyl-1-vinylimidazolium chloride and others as hair conditioner. EP 544158 and US 4 859 756 claim the use of homo- and copolymers of chloride-free, quaternized N-vinylimidazoles in cosmetic preparations. EP 715843 discloses the use of copolymers from a quaternized N-vinylimidazole, N-vinylcaprolactam and N-vinylpyrrolidone as well as optionally another comonomer in cosmetic preparations.

The use of crosslinked polymers is not described in any of the mentioned patents.

DE 3209224 describes the production of crosslinked polymerides on a base of N-vinylpyrrolidone and (quaternized) N-vinylimidazole. These polymerides are claimed for use as

adsorbents and ion exchangers. They are highly crosslinked, insoluble in water, poorly swellable and hence not suitable as conditioners in cosmetic formulations.

US 4 058 491 discloses crosslinked cationic hydrogens of N-vinylimidazole or N-vinylpyrrolidone and a quaternized basic acrylate as well as other comonomers. These gels were proposed for complexing and controlled release of anionic active substances.

WO 96/26229 describes crosslinked copolymers consisting of N-vinylimidazole and other quaternized N-vinylimidazoles. The polymerides are proposed as additives for detergent formulations to inhibit dye transfer and as adsorbents. They are insoluble in water and they are not suitable for cosmetic formulations.

WO 96/37525 describes the production of crosslinked copolymers from, among others, N-vinylpyrrolidone and quaternized vinylimidazoles in the presence of polymerization regulators and their use especially in detergents.

DE 4213971 describes copolymerides consisting of an unsaturated carboxylic acid, quaternized vinylimidazole and optionally additional monomers and a crosslinkage agent. The polymers are proposed as thickening agents and dispersators.

DE 2821239 (US 4348380) describes copolymers of quaternized diallyl ammonium compounds in cosmetic hair preparations. The polymers are not crosslinked.

DE 3106974 claims a hair treatment agent of the pre-shampooing type that contains homo- and copolymers of quaternized diallyl ammonium compounds. A crosslinkage agent is not mentioned.

US 5275809, EP 522755, EP 521665 and EP 521666 claim copolymers with dimethylallyl ammonium chloride for use in shampoos. None of the above-mentioned publications mentions a crosslinked polymer.

US 4 806 345 mentions crosslinked cationic thickeners for cosmetic formulations from quaternized dimethylaminoethylmethacrylate and acrylamide.

WO 93/25595 mentions crosslinked cationic copolymers on a base of quaternized dialkylaminoalkylacrylates or dialkylaminoalkylacrylamides. By way of a practical application, it is proposed that this crosslinked copolymer be used as thickener in cosmetic preparations, for example, in shampoo formulations.

/3

It was found quite surprisingly that the initially defined crosslinked polymers display very good conditioning action in shampoos, while the correspondingly uncrosslinked polymers show only a low effectiveness as conditioner in shampoos.

The invention-based use involves polymers that are obtainable by means of (i) radically initiated copolymerization of monomer mixtures consisting of:

(a) 1 to 99.99% by weight, preferably 2 to 70% by weight, particularly preferably 2 to 50% by weight of a cationic monomer or quaternizable monomer,  
(b) 0 to 98.99% by weight, preferably 22 to 97.98% by weight, particularly preferably 45 to 97.95% by weight of a water-soluble monomer,  
(c) 0 to 50% by weight, preferably 0 to 40% by weight, particularly preferably 0 to 30% by weight of another radically copolymerizable monomer and  
(d) 0.01 to 10% by weight, preferably 0.02 to 8% by weight, particularly preferably 0.05 to 5% by weight of a bi- or multifunctional radically copolymerizable monomer,  
and (ii) subsequent quaternization of the polymer, provided that, as monomer (a), one employs a nonquaternized monomer as conditioner for compositions in hair cosmetics.

Suitable (a) monomers are the N-vinylimidazole derivatives having general formula (I) where  $R^1$  to  $R^3$  stands for hydrogen,  $C_1$ - $C_4$ -alkyl or phenyl,  
[Please insert formula (I) on original page 3].

Also suitable are diallylamines having general formula (II) where  $R^i$  stands for  $C_1$ - $C_4$ -alkyl.  
[Please insert formula (II) on original page 3].

Also suitable are N,N-dialkylaminoalkylacrylates and methacrylates and N,N-dialkylaminoalkylacrylamides and methacrylates having general formula (III),

[Please insert formula (III) on original page 3].

where  $R^5$ ,  $R^6$  independently stand for a hydrogen atom or a methyl residue, where  $R^7$  stands for an alkylene residue with 1 to 24 C atoms optionally substituted by alkyl residues, and where  $R^8$ ,  $R^9$  stand for a  $C_1$ - $C_{24}$ -alkyl residues. Z stands for a nitrogen atom together with  $x = 1$  or for an oxygen atom together with  $x = 0$ . /4

Examples for compounds having general formula (III) are:

N,N-dimethylaminomethyl(meth)acrylate, N,N-diethylaminomethyl(meth)acrylate, N,N-dimethylaminoethyl(meth)acrylate, N,N-diethylaminoethyl(meth)acrylate, N,N-dimethylaminobutyl(meth)acrylate, N,N-diethylaminobutyl(meth)acrylate, N,N-diethylaminohexyl(meth)acrylate, N,N-dimethylaminooctyl(meth)acrylate, N,N-dimethylaminododecyl(meth)acrylate, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamide, N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamide, N-[3-(dimethylamino)butyl]methacrylamide, N-[8-(dimethylamino)octyl]methacrylamide, N-[12-(dimethylamino)dodecyl]methacrylamide, N-[3-(diethylamino)propyl]methacrylamide, N-[3-(diethylamino)propyl]acrylamide.

To quaternize compounds following general formulas (I)-(III), one finds suitable, for example, alkyl halogenides with 1



to 24 C atoms in the alkyl group, for example, methyl chloride, methyl bromide, methyl iodide, ethyl chloride, ethyl bromide, propyl chloride, hexyl chloride, dodecyl chloride, lauryl chloride and benzyl halogenide, in particular, benzyl chloride and benzyl bromide. Other suitable quaternization agents are dialkylsulfate, in particular, dimethylsulfate or diethylsulfate. The quaternization of the basic monomers following general formulas (I)-(III) can also be performed with alkylene oxides such as ethylene oxide or propylene oxide in the presence of acids.

The quaternization of the monomer or of a polymer with one of the mentioned quaternization agents can be handled according to generally known methods.

Preferred quaternization agents are: methyl chloride, dimethylsulfate or diethylsulfate.

Preferred examples of (a) monomers are 3-methyl-1-vinylimidazolium chloride and -methosulfate, dimethyldiallyl ammonium chloride as well as N,N-dimethylaminoethylmethacrylate and N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamide that were quaternized by means of methyl chloride, dimethylsulfate or diethylsulfate.

Particularly preferred (a) monomers are 3-methyl-1-vinylimidazolium chloride and -methosulfate and dimethyldialkyl ammonium chloride and very particularly preferred are 3-methyl-1-vinylimidazolium chloride and -methosulfate.

Suitable water-soluble (b) monomers are N-vinyllactams, for example, N-vinylpiperidone, N-vinylpyrrolidone and N-vinylcaprolactam, N-vinylacetamide, N-methyl-N-vinylacetamide, acrylamide, methacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, N-methylol methacrylamide, N-vinyloxazolidone, N-vinyltriazole, hydroxyalkyl(meth)acrylates, for example, hydroxyethyl(meth)acrylate and hydroxypropyl(meth)acrylates or alkyl ethylene glycol(meth)acrylates with 1 to 50 ethylene glycol units in the molecule.

Also suitable are N-vinylimidazoles having general formula (I) where  $R^1$  to  $R^3$  stands for hydrogen,  $C_1$ - $C_4$ -alkyl or phenyl, diallylamines having general formula (II) as well as dialkylaminoalkyl(meth)acrylate and dialkylaminoalkyl(meth)acrylate having general formula (III), for example, dimethylaminoethylmethacrylate or dimethylaminopropylmethacrylamide.

Also suitable are unsaturated carboxylic acids, for example, acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, itaconic acid, maleic acid, fumaric acid or their corresponding anhydrides as well as unsaturated sulfonic acids such as, for example, acrylamidomethylpropane sulfonic acid.

N-vinyllactams are preferably employed as (b) monomers. N-vinylpyrrolidone is particularly preferred.

The following are suitable as (c) monomers:  $C_1$  to  $C_{24}$ , in particular,  $C_1$  to  $C_{10}$ -alkylesters of (meth)acrylic acid, for

example, methyl(meth)acrylate, ethyl(meth)acrylate, tert.-butyl(meth)acrylate, isobutyl(meth)acrylate, n-butyl(meth)acrylate and acrylamides such as N-tert.-butylacrylamide or N-tert.-octylacrylamide. Also suitable are carboxylic acid vinyl esters, for example, vinyl acetate and vinyl propionate.

(d) monomers that have a crosslinking function are compounds with at least two ethylenically unsaturated, nonconjugate double bonds in the molecule.

Suitable crosslinkage agents, for example, are acryl esters, methacryl esters, allyl ethers or vinyl ethers of at least bivalent alcohols. The OH groups of the underlying alcohols here can be entirely or partly etherified or esterified; the crosslinkage agents, however, contain at least two ethylenically unsaturated groups.

Examples of the underlying alcohols are bivalent alcohols such as 1,2-ethanediol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 1,2-butanediol, 1,3-butanediol, 2,3-butanediol, 1,4-butanediol, but-2-ene-1,4-diol, 1,2-pentanediol, 1,5-pentanediol, 1,2-hexanediol, 1,6-hexanediol, 1,10-decanediol, 1,2-dodecanediol, 1,12-dodecanediol, neopentyl glycol, 3-methyl-pentane-1,5-diol, 2,5-dimethyl-1,3-hexanediol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol, 1,2-cyclohexanediol, 1,4-cyclohexanediol, 1,4-bis(hydroxymethyl)cyclohexane, hydroxypivalinic acid-neopentyl glycol monoester, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis[4-(2-

hydroxypropyl)phenyl]propane, diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, tetrapropylene glycol, 3-thiopentane-1,5-diol as well as polyethylene glycols, polypropylene glycols and polytetrahydrofuranes with molecular weights of between 200 to 10,000 each time. In addition to the homopolymerides of ethylene oxides or propylene oxides, one can also use block copolymerides consisting of ethylene oxide or propylene oxide or copolymerides that contain the ethylene oxide and propylene oxide groups built in. Examples of underlying alcohols with more than two OH groups are trimethylol propane, glycerin, pentaerythrite, 1,2,5-pentanetriol, 1,2,6-hexanetriol, triethoxycyanuric acid, sorbitan, sugars such as saccharose, glucose, mannose. Naturally, the multivalent alcohols can also be used after mixing with ethylene oxide or propylene oxide as the corresponding ethoxylates or propoxylates. The multivalent alcohols can also first of all be converted into the corresponding glycidyl ethers by mixing with epichlorhydrin. /5

Other suitable crosslinkage agents are the vinyl esters or esters of monovalent unsaturated alcohols with ethylenically unsaturated C3 to C6-carboxylic acids, for example, acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, maleic acid or fumaric acid. Examples of such alcohols are allyl alcohol, 1-butene-3-ol, 5-hexene-1-ol, 1-octene-3-ol, 9-decene-1-ol, dicyclopentenyl alcohol, 10-undecene-1-ol, cinnamon alcohol, lemongrass oil,

crotyl alcohol or cis-9-octadecene-1-ol. One can, however, also esterify the monovalent unsaturated alcohols with multivalent carboxylic acids, for example, malonic acid, tartaric acid, trimellitic acid, phthalic acid, terephthalic acid, lemon acid or succinic acid.

Other suitable crosslinkage agents are esters of unsaturated carboxylic acids with the above-described multivalent alcohols, for example, maleic acid, crotonic acid, cinnamonic acid or 10-undecenic acid.

Suitable as (d) monomers are furthermore straight-chain or branched, linear or cyclic, aliphatic or aromatic hydrocarbons that have at least two double bonds, which in the case of aliphatic hydrocarbons may not be conjugate, for example, divinylbenzene, divinyltoluene, 1,7-octadiene, 1,9-decadiene, 4-vinyl-1-cyclohexane, trivinylcyclohexane or polybutadiene with molecular weights of 200-20,000.

Also suitable as crosslinkage agents are the acrylic acid amides, methacrylic acid amides and N-allylamines of at least bivalent amines. Such amines are, for example, 1,2-diaminomethane, 1,2-diaminoethane, 1,3-diaminopropane, 1,4-diaminobutane, 1,6-diaminohexane, 1,12-dodecanediamine, piperazine, diethylenetriamine or isophorondiamine. Also suitable are the amides from allyl amine and unsaturated carboxylic acids such as acrylic acid, methacrylic acid, itaconic

acid, maleic acid or at least bivalent carboxylic acids such as they were described above.

Also suitable as crosslinkage agents are triallylalkylammonium salts, for example, triallylmethylammonium chloride or -methylsulfate.

Also suitable are N-vinyl compounds of urea derivatives, at least bivalent amides, cyanurates or urethanes, for example, of urea, ethylene urea, propylene urea or tartaric acid diamide, for example, N,N'-divinylethylene urea or N,N'-divinylpropylene urea.

Other suitable crosslinkage agents are divinyl dioxane, tetraallylsilane or tetravinylsilane.

One preferably employs those crosslinkage agents that are soluble in the monomer mixture.

Particularly preferably employed crosslinkage agents are, for example, methylenebisacrylamide, triallylamine and triallylalkylammonium salts, divinylimidazole, pentaerythrite triallylether, N,N'-divinylethylene urea. Products of mixtures of multivalent alcohols with acrylic acid or methacrylic acid, methacrylic acid esters and acrylic acid esters of polyalkylene oxides or multivalent alcohols that have been mixed with ethylene oxide and/or propylene oxide and/or epichlorhydrin.

Particularly preferred as crosslinkage agents are methylenebisacrylamide, N,N'-divinylethylene urea and acrylic acid esters of glycol, butanediol, trimethylolpropane or glycerin

or acrylic acid esters of glycol, butanediol, trimethylol propane or glycine mixed with ethylene oxide and/or epichlorhydrin.

The (a) to (d) monomers can be used either individually or in a mixture with other monomers of the same group.

The polymerides can be made according to the known methods of radically initiated polymerization, for example, by solution polymerization, emulsion polymerization, suspension polymerization, precipitation polymerization, reverse suspension polymerization or reverse emulsion polymerization without any restrictions as to the usable methods.

Polymerization is usually done at temperatures of 20°C to 130°C and at standard pressure or under inherent pressure.

As initiators for radical polymerization, one can use the customary water-soluble and water-insoluble peroxo- and/or azo compounds, for example, alkali or ammonium peroxodisulfate, dibenzoyl peroxide, tert.-butylperpivalate, tert.-butyl-per-2-ethyl hexanoate, di-tert.-butyl peroxide, tert.-butyl hydroperoxide, azo-bis-isobutyronitrile, azo-bis-(2-amidinopropane)dihydrochloride or 2,2'-azo-bis-(2-methylbutyronitrile). Also suitable are initiator mixtures or redox initiator systems such as, for example, ascorbic acid/iron(II) sulfate/sodium peroxodisulfate, tert.-butylhydroperoxide/sodium disulfite, tert.-butylhydroperoxide/sodium hydroxymethane sulfinat. The initiators can be used in the usual quantities, for example, 0.05

to 5% by weight related to the quantity of the monomers that are to be polymerized.

The molecular weight and the K value of the polymerides can be varied in the known manner by the choice of the polymerization conditions, for example, duration of polymerization, polymerization temperature or initiator concentration and by the content of crosslinkage agent in a wide range. The K values of the polymerides are in a range of between 30 to 350, preferably 50 to 350.

The K values are measured according to Fikentscher, Cellulose Chemistry, Vol. 13, pp. 58-64 (1932) at 25°C in 0.5 molar common salt solution.

The invention-based polymers are suitable as conditioners in cosmetic preparations, above all, in cosmetic preparations for the hair such as hair treatment procedures, hair lotions, hair rinses, hair emulsions, tip fluids, equalization agents for permanent waves, "hot oil treatment" preparations, conditioners, fortifier lotions or hair sprays. /6

The cosmetic hair preparations can be applied as spray, foam, gel, gel spray or mousse depending on the particular field of practical use.

Along with the invention-based polymers and suitable solvents such as water or water/alcohol mixtures, the cosmetic hair preparations can also contain additives customary in cosmetics such as emulsifiers, conservation agents, perfume oils,



care substances such as panthenol, collagen, vitamins, albumin hydrolyzates, stabilizers, pH-value regulators, dyes, salts, body build-up agents, silicones, moisturizers, fat restorers and other customary additives.

The invention-based polymers can also be mixed with conventional cosmetic hair polymers whenever very special properties are to be established.

Anionic polymers are suitable, for example, as conventional cosmetic hair polymers. Such anionic polymers are homo- and copolymerides of acrylic acid and methacrylic acid or their salts, copolymers of acrylic acid and acrylamide and their salts; sodium salts of polyhydroxycarboxylic acids, water-soluble or water-dispergatable polyesters, polyurethanes and polyureas. Particularly suitable polymers are copolymers consisting of t-butylacrylate, ethylacrylate, methacrylic acid (for example, Luvimer® 100P), copolymers consisting of ethylacrylate and methacrylic acid (for example, Luvimer® MAE), copolymers consisting of N-tert.-butylacrylamide, ethylacrylate, acrylic acid (Ultrahold® 8, strong), copolymers consisting of vinyl acetate, crotonic acid, vinyl propionate (for example, Luviset® CAP), maleic acid anhydride copolymers possibly mixed with alcohols, anionic polysiloxanes, for example, carboxyfunctional ones, copolymers consisting of vinylpyrrolidone, t-butylacrylate, methacrylic acid (for example, Luviskol®VBM).

Very specially preferred as anionic polymers are acrylates with an acid number greater than 120 and copolymers consisting of t-butylacrylate, ethylacrylate, methacrylic acid.

Other suitable cosmetic hair polymers are cationic polymers with the name polyquaternium according to INCI, for example, copolymers consisting of vinylpyrrolidone, N-vinylimidazolium salts (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS), copolymers consisting of N-vinylpyrrolidone/dimethylaminoethylmethacrylate quaternized with diethyl sulfate (Luviquat® PQ 11), copolymers consisting of N-vinylcaprolactam/N-vinylpyrrolidone/N-vinylimidazolium salts (Luviquat® Hold); cationic cellulose derivatives (polyquaternium-4 and -10), acrylamide copolymers (polyquaternium-7).

Neutral polymers are also suitable as other cosmetic hair polymers such as polyvinylpyrrolidones, copolymers consisting of N-vinylpyrrolidone and vinyl acetate and/or vinyl propionate, polysiloxane, polyvinylcaprolactam and copolymers with N-vinylpyrrolidone, polyethylene imines and their salts, polyvinylamines and their salts, cellulose derivatives, polyasparaginic acid salts and derivatives.

To introduce certain properties, the preparations can additionally also contain conditioning substances on a base of silicon compounds. Suitable silicon compounds, for example, are polyalkylsiloxanes, polyarylsiloxanes, polyarylalkylsiloxanes, polyethersiloxanes or silicon resins.

The invention-based polymerides are particularly suitable for use as conditioners in shampoo formulations.

The shampoo formulations usually contain anionic surfactants as base surfactants and amphoteric and nonionic surfactants as co-surfactants.

The formulations contain 2-50% by weight of surfactants, preferably 5-40% by weight, particularly preferably 8-30% by weight.

All anionic, neutral, amphoteric or cationic surfactants usually employed in shampoos can be used in the shampoo formulations.

Suitable anionic surfactants, for example, are: alkyl sulfates, alkyl ether sulfates, alkyl sulfonates, alkyl aryl sulfonates, alkyl succinates, N-alkylol sarcosinates, acyl taurates, acyl isethionates, alkyl phosphates, alkyl ether phosphates, alkyl ether carboxylates, alpha-olefin sulfonates, in particular, the alkali and alkaline earth metal salts, for example, sodium, potassium, magnesium, calcium as well as ammonium and triethanolamine salts. The alkyl ether sulfates, alkyl ether phosphates and alkyl ether carboxylates can display between 1 and 10 ethylene oxide or propylene oxide units, preferably 1 to 3 ethylene oxide units in the molecule.

Suitable for example, are sodium lauryl sulfate, ammonium lauryl sulfate, sodium lauryl ether sulfate, ammonium lauryl ether sulfate, sodium lauroyl sarcosinate, sodium oleyl

succinate, ammonium lauryl sulfosuccinate, sodium dodecyl benzol sulfonates, triethanolamine dodecyl benzol sulfate.

Suitable amphoteric surfactants, for example, are alkylbetaines, alkylaminopropylbetaines, alkylsulfobetaines, alkylglycinates, alkyl carboxyl glycinates, alkylamphoacetate or propionates, alkylamphodiacetates or dipropionates.

By way of example, one can use cocodimethylsulfopropylbetaine, laurylbetaine, cocamidopropylbetaine or sodium cocamphopropionate.

Suitable as nonionic surfactants, for example, are the mixing products of aliphatic alcohols or alkyl phenols with 6 to 20 C atoms in the alkyl chain that can be linear or branched with ethylene oxide and/or propylene oxide. The quantity of alkylene oxide is about 6-60 moles for one mole of alcohol. Also suitable are alkyl amine oxides, mono- or dialkylalkanolamides, fatty acid esters of polyethylene glycols, ethoxylated fatty acid amides, alkylpolyglycosides or sorbitan ether esters. /7

The shampoo formulations also can contain the usual cationic surfactants such as, for example, quaternary ammonium compounds, for example, cetyltrimethylammonium chloride.

The invention-based polymers usually are employed in quantities of between 0.01 and 5% by weight, preferably between 0.05 and 2% by weight.

Additionally, one can also employ other cationic polymers customary in shampoos such as, for example, copolymers consisting

of acrylamide and dimethyldiallylammonium chloride (polyquaternium-7), cationic cellulose derivatives (polyquaternium-10), guar-hydroxypropyltrimethylammonium chloride (INCI: hydroxypropyl guar hydroxypropyltrimonium chlorides), copolymers consisting of N-vinylpyrrolidone and quaternized N-vinylimidazole (polyquaternium-16, -44, -46) and others.

The shampoo formulations can furthermore contain thickeners such as, for example, common salt, PEG-55, propylene glycol oleates, PEG-120 methyl glucose diolates and others as well as conservation agents, plus other active substances and process materials and water.

#### Production of Polymers

##### Example 1

400 g of water and 46 g of dimethyldiallylammonium chloride solution (65%) were placed in a stirring apparatus. To this model preparation, we added 10% of Supply 1 consisting of 270 g of N-vinylpyrrolidone and 0.6 g of N,N'-divinylethylene urea. While stirring in a nitrogen current, we heated to 60°C and we dosed in Supply 1 for 3 hours as well as Supply 2 consisting of 0.9 g of 2,2'-azo-bis(2-amidinopropane)dihydrochloride in 100 g of water over a period of 4 hours. After 3 hours, we diluted with 700 g of water and we continued stirring for another hour. Then we added 1.5 g of 2,2'-azo-bis(2-amidinopropane)dihydrochloride in 30 g of water and we stirred for another 2 hours at 60°C. We obtained a colorless, highly

viscous polymer solution with a solid content of 20.9% and a K value of 80.3.

#### Example 2

300 g of Supply 1 consisting of 200 g of N-vinylpyrrolidone, 77 g of dimethyldiallylammonium chloride solution (65%), 1.13 g of N,N'-divinylethylene urea and 440 g of water were placed in a stirring apparatus and were heated while stirring in a nitrogen current to 60°C. The residue of Supply 1 was dosed in over a period of 2 hours and Supply 2 consisting of 0.75 g of 2,2'-azo-bis(2-amidinopropane)dihydrochloride in 100 g of water was dosed in over a period for 4 hours. After the end of Supply 1, the reaction mixture was diluted with 1620 g of water. After the end of Supply 2, we stirred for another hour at 60°C; then we added 1.25 g of 2,2'-azo-bis(2-amidinopropane)dihydrochloride in 65 g of water and we stirred for another hour. We obtained a colorless, highly viscous polymer solution with a solid content of 10.2% and a K value of 80.

#### Example 3

130 g of water and 48 g of 3-methyl-1-vinylimidazolium chloride were placed in a stirring apparatus and were heated to 60°C in a nitrogen current while stirring. Then Supply 1 consisting of 192 g of N-vinylpyrrolidone, 0.48 g of N,N'-divinylethylene urea and 450 g of water were dosed in over a period of 3 hours and Supply 2 consisting of 1.44 g of 2,2'-azo-bis(2-amidinopropane)dihydrochloride in 80 g of water was dosed

in over a period of 4 hours. Then we kept stirring for another hour at 60°C. To keep the preparation stirrable, we diluted as needed with a total of 2100 g of water. We obtained a colorless, highly viscous polymer solution with a solid content of 8.2% and K value of 105.

#### Example 4

716 g of water were placed in a stirring apparatus and were heated to 60°C in a nitrogen current while stirring. Then Supply 1 consisting of 18092 g of N-vinylpyrrolidone, 20 g of 3-methyl-1-vinylimidazolium methylsulfate, 0.32 g of N,N'-divinylethylene urea and 25 g of water were dosed in over a period of 2 hours and Supply 2 consisting of 0.6 g of 2,2'-azo-bis(2-amidinopropane) dihydrochloride in 80 g of water was dosed in over a period of 3 hours. After the end of Supply 1, the reaction mixture was diluted with 1000 g of water. Following up on Supply 2, we kept stirring for another 3 hours at 70°C. We obtained a colorless, highly viscous polymer solution with a solid content of 11.0% and K value of 86.

#### Example 5

440 g of water were placed in a stirring apparatus and were heated to 60°C in a nitrogen current while stirring. Then Supply 1 consisting of 180 g of N-vinylpyrrolidone, 20 g of 3-methyl-1-vinylimidazolium methylsulfate, 0.30 g of N,N'-divinylethylene urea and 25 g of water was dosed in over a period of 2 hours and Supply 2 consisting of 0.6 g of 2,2'-azo-bis(2-

amidinopropane)dihydrochloride in 60 g of water was dosed in over a period of 3 hours. Following up on Supply 2, we kept stirring for 3 hours at 70°C. To keep the reaction mixture stirrable, we diluted with a total of 1275 g of water as needed. We obtained a colorless, highly viscous polymer solution with a solid content of 11.3% and a K value of 105. /8

#### Example 6

650 g of water were placed in a stirring apparatus and were heated to 60°C in a nitrogen current while stirring. Then we dosed in Supply 1 consisting of 225 g of N-vinylpyrrolidone, 25 g of 2,3-dimethyl-1-vinylimidazolium methylsulfate, 0.25 g of N,N'-divinylethylene urea and 580 g of water over a period of 3 hours and Supply 2 consisting of 0.7 g of 2,2'-azo-bis(2-amidinopropane)dihydrochloride in 100 g water was dosed in over a period of 4 hours. After the end of Supply 1, the reaction mixture was diluted with 835 g of water. Following up on Supply 2, we kept stirring for an hour and we then dosed in 1.25 g of 2,2'-azo-bis(2-amidinopropane)dihydrochloride in 77 g of water. After that, we kept stirring for another 2 hours at 70°C. We obtained a colorless, highly viscous polymer solution with a solid content of 10.4% and a K value of 106.

#### Example 7

650 g of water were placed in a stirring apparatus and were heated to 60°C in a nitrogen current while stirring. Then we dosed in Supply 1 consisting of 225 g of N-vinylpyrrolidone, 25 g



of 2,3-dimethyl-1-vinylimidazolium methylsulfate, 0.375 g of N,N'-divinylethylene urea and 580 g of water over a period of 3 hours and Supply 2 consisting of 0.7 g of 2,2'-azo-bis(2-amidinopropane)dihydrochloride in 100 g water was dosed in over a period of 4 hours. After the end of Supply 1, the reaction mixture was diluted with 1135 g of water. Following up on Supply 2, we kept stirring for an hour and we then dosed in 1.25 g of 2,2'-azo-bis(2-amidinopropane)dihydrochloride in 77 g of water. After that, we kept stirring for another 2 hours at 70°C. We obtained a colorless, highly viscous polymer solution with a solid content of 9.2% and a K value of 92.

#### Example 8

800 g of cyclohexane, 5 g of sorbitan monooleate, 5 g of Hypermer B246<sup>1</sup> (\*1 Hypermer B24® polymeric surfactant by ICI) were placed in a reaction vessel with nitrogen flushing and heated to 65°C. The supply consisting of 100 g of 3-methyl-1-vinylimidazolium methylsulfate, 100 g of N-vinylpyrrolidone, 100 g of water and 0.25 g of tripropylene glycol and diacrylate was dosed in over a period of 20 minutes. Then we stirred for 6 hours at 65°C. After that, we added 200 g of cyclohexane and we distilled the water off azeotropically, we filtered the polymeride off and dried it. The K value of an aqueous solution of the polymeride amounted to 114.

#### Example 9

900 g of ethyl acetate were placed in a stirring apparatus and were heated to 77°C in a nitrogen current while stirring. Then Supply 1 consisting of 270 g of N-vinylpyrrolidone, 30 g of 1-vinylimidazole and 0.3 g of N,N'-divinylethylene urea was dosed in over a period of 3 hours and Supply 2 consisting of 3 g of 2,2'-azo-bis(2-methylbutyronitrile) in 80 g of ethyl acetate was dosed in over a period of 4 hours. Then we stirred for another 2 hours, we cooled down to room temperature and we mixed with 36 g of dimethylsulfate. After that, we stirred for half an hour at room temperature and for another 2 hours at 70°C. The resultant powder was filtered off and dried. The K value of an aqueous solution of the polymeride amounted to 125.

#### Example 10

440 g of water was placed in a stirring apparatus and was heated to 60°C in a nitrogen current while stirring. Then Supply 1 consisting of 144 g of N-vinylpyrrolidone, 16 g of 3-methyl-1-vinylimidazolium methylsulfate, 1.4 g of tetraethylene glycol diacrylate and 100 g of water was dosed in over a period of 2 hours and Supply 2 consisting of 0.8 g of 2,2'-azo-bis(2-amidinopropane)dihydrochloride in 50 g of water was dosed in over a period of 3 hours. Following up on Supply 2, we kept stirring for 3 hours at 70°C. To keep the reaction mixture stirrable, we diluted with a total of 1200 g of water as needed. We obtained a colorless, highly viscous polymer solution with a solid content of 8.5% and a K value of 95.

#### Example 11

/9

550 g of water was placed in a stirring apparatus and was heated to 60°C in a nitrogen current while stirring. Then Supply 1 consisting of 102 g of N-vinylpyrrolidone, 26 g of 3-methyl-1-vinylimidazolium methylsulfate, 0.8 g of triallylamine and 100 g of water was dosed in over a period of 2 hours. Supply 2 consisting of 0.6 g of 2,2'-azo-bis(2-amidinopropane) dihydrochloride in 50 g of water was added to the reaction mixture over a period of 3 hours. Following up on Supply 2, we stirred for 3 hours at 70°C. To keep the reaction mixture stirrable, we diluted with a total of 1000 g of water as needed. We obtained a slightly yellowish, highly viscous polymer solution with a solid content of 7.0% and a K value of 102.

#### Example 12

Example 11 was repeated, but instead of triallylamine, we used 2.2 g of pentaerythrite triallylether. We obtained a slightly yellowish, highly viscous polymer solution with a K value of 95.

#### Example 13

440 g of water was placed in a stirring apparatus and was heated to 60°C in a nitrogen current while stirring. Then Supply 1 consisting of 150 g of N-vinylpyrrolidone, 8 g of 3-methyl-1-vinylimidazolium methylsulfate, 0.6 g of triallylamine and 100 g of water were dosed in over a period of 2 hours and Supply 2 consisting of 0.8 g of 2,2'-azo-bis(2-

amidinopropane)dihydrochloride in 50 g of water was dosed in over a period of 3 hours. Following up on Supply 2, we kept stirring for 3 hours at 70°C. To keep the reaction mixture stirrable, we diluted with a total of 1200 g of water as needed. We obtained a colorless, highly viscous polymer solution with a solid content of 8.1% and a K value of 98.

#### Example 14

800 g of cyclohexane, 5 g of sorbitan monooleate and 5 g of Hypermer B246<sup>2</sup> (\*2 Hypermer B24® polymeric surfactant by ICI) were placed in a reaction vessel with nitrogen flushing and heated to 60°C. Supply 1 consisting of 60 g of 3-methyl-1-vinylimidazolium methylsulfate, 140 g of N-vinylpyrrolidone, 150 g of water and 1.0 g of triallylamine and Supply 2 consisting of 0.6 g of 2,2'-azo-bis(2-amidinopropane)dihydrochloride in 50 g of water was dosed in over a period of one hour. Then we stirred for another 6 hours at 60°C. After that, we added 200 g of cyclohexane and we distilled the water off azeotropically, we filtered the polymeride off and dried it.

#### Example 15

800 g of cyclohexane, 5 g of sorbitan monooleate and 5 g of Hypermer B246<sup>3</sup> (\*3 Hypermer B24® polymeric surfactant by ICI) were placed in a reaction vessel with nitrogen flushing and heated to 60°C. Supply 1 consisting of 20 g of 3-methyl-1-vinylimidazolium methylsulfate, 180 g of N-vinylpyrrolidone, 150 g of water and 0.5 g of triallylamine were dosed in over a period

of 1 hour and Supply 2 consisting of 1.2 g of 2,2'-azo-bis(2-amidinopropane) dihydrochloride in 70 g of water was dosed in over a period of 4 hours. Then we stirred for another 3 hours at 60°C. After that, we added 200 g of cyclohexane and we distilled the water off azeotropically, we filtered the polymeride off and dried it.

#### Example 16

400 g of water, 100 g of N-vinylpyrrolidone, 11 g of 3-methyl-1-vinylimidazolium methylsulfate and 0.4 g of triallylamine were placed in a stirring apparatus and were heated to 60°C in a nitrogen current while stirring. Then Supply 1 consisting of 0.6 g of 2,2'-azo-bis(2-amidinopropane) dihydrochloride in 50 g of water was added to the reaction mixture over a period of 3 hours and was diluted with 1000 g of water. Then we stirred for another 3 hours at 80°C. We obtained a colorless, highly viscous polymer solution with a solid content of 7.6% and a K value of 110.

#### B Use of the Polymer as Conditioner

##### Examples 17-21

In the following, 6 shampoos according to the formulation below using polymers were made from Examples 1-15 and their cosmetic hair properties were determined.

/10

##### Examples 22-24 (Comparison Examples)

We made 3 shampoos according to the formulation given below, but we employed cationic polymers that did not contain any crosslinking agent.

Shampoo formulation for Examples 16-24 in Table 1:

Sodium lauryl ether sulfate	10.0%
Cocamidopropylbetaine	4.0%
Polymer (from Examples 1-15)	0.1 or 0.5%
Water	up to 100%

Test methods:

a) Wet combability/dry combability

The combability is determined by using a reaction/pressure testing machine that has the combability that is needed to pull a comb through a braid of hair. The combability decline is calculated as follows (the greater the value, the better the shampoo).

$$\% \text{ combing force decrease} = 100 (1 - A_y/A_o)$$

$A_y$  = Combing work [sic; combability] after treatment with test shampoo (see examples)

$A_o$  = Combing work [sic; combability] after treatment with shampoo after polymer (blind value)

b) Foamy Creaminess [Creamy Foaminess]

Subjective evaluation with a grade scale of 1 (very good) to 3 (poor).

Both the combability of the hair and the foamy creaminess [creamy foaminess] are influenced by the type and quantity of the polymer.

Table 1:

/11

Technical Application Tests Using the Above-mentioned Test Shampoo

1) Shampoo Beispiel Nr	2) Herstellbeispiel Nr	3) Kämmkraft-ab- nahme naß 0.1 %/ 0.5 % Polymer	4) Kämmkraft-ab- nahme trocken 0.5 % Polymer	5) Schaum- cremigkeit (Note)	
17	1	47 %/ 57 %	—	sehr gut	7)
18	4	55 %/ 64 %	48 %	sehr gut	
19	7	52 %/ 60 %	-	sehr gut	
20	11	37 %/ 55 %	-	sehr gut	
21	14	62 %/ 65 %		sehr gut	
22	15	51 %/ 66 %	—	sehr gut	
23	Polyquater- nium-16	0 %/ 19 %	minus 40 %	schwach	8)
24	Polyquater- nium-7	12 %/ 24 %	24 %	gut	9)
25	Polyquater- nium-10	21 %/ 29 %	21 %	gut	

[Key: 1) Shampoo Example No.; 2) Production Example No.; 3) Combing force decrease, wet; 4) Combing force decrease with; Combing 5) Dried; 6) Foamy creaminess [creamy foaminess]; 7) Very good; 8) Poor; 9) Good].

Examples 17-22 clearly point up the outstanding properties derived from invention-based use as compared to known uses (Examples 23-25).

#### Claims

1. Use of polymers that are obtainable by:

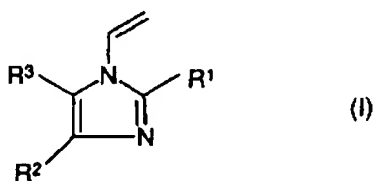
(i) radically initiated copolymerization of monomer mixtures from:

- (a) 1 to 99.99% by weight of a cationic monomer or quaternizable monomer,
- (b) 0 to 98.99% by weight of a water-soluble monomer,
- (c) 0 to 50% by weight of another radically copolymerizable monomer and
- (d) 0.01 to 10% by weight of a bi- or multifunctional radically copolymerizable monomer,

(ii) and subsequent quaternization of the polymer, provided that, as monomer (a),  
as conditioner with preparations for hair cosmetics.

- 2. Use according to Claim 1 in shampoos.
- 3. Use according to one of Claims 1-2 whereby one uses as monomer (a) N-vinylimidazole derivatives having general formula (I) where  $R^1$  to  $R^3$  stand for hydrogen,  $C_1$ - $C_4$ -alkyl or phenyl.

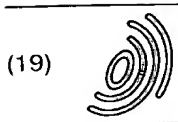
/12



- 4. Cosmetic hair compositions containing as conditioner a polymer according to one of the above claims.



09/771,595  
#6



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 0 893 117 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
27.01.1999 Patentblatt 1999/04

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: A61K 7/06

(21) Anmeldenummer: 98112651.9

(22) Anmeldetag: 08.07.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 24.07.1997 DE 19731764

(71) Anmelder:  
BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:  
• Dieing, Reinhold, Dr.  
67105 Schifferstadt (DE)

• Hössel, Peter, Dr.  
67105 Schifferstadt (DE)  
• Kothrade, Stephan, Dr.  
67117 Limburgerhof (DE)  
• Sanner, Axel, Dr.  
67227 Frankenthal (DE)  
• Zeitz, Katrin, Dr.  
67067 Ludwigshafen (DE)  
• Raubenheimer, Hans-Jürgen  
68775 Ketsch (DE)  
• Schehlmann, Volker, Dr.  
67354 Römerberg (DE)

(54) Hochmolekulare kationische Copolymere

(57) Verwendung von Polymeren, die erhältlich sind  
durch

(i) radikalisch initiierte Copolymerisation von Monomergemischen aus

(a) 1 bis 99,99 Gew.-% eines kationischen Monomeren oder quaternisierbaren Monomeren

(b) 0 bis 98,99 Gew.-% eines wasserlöslichen Monomeren,

(c) 0 bis 50 Gew.-% eines weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren und

(d) 0,01 bis 10 Gew.-% eines bi- oder mehrfunktionellen radikalisch copolymerisierbaren Monomeren, und

(ii) anschließende Quaternisierung des Polymeren, sofern als Monomeres (a) ein nicht quaternisiertes Monomer eingesetzt wird, als Konditionierungsmittel in Zubereitungen für die Haarkosmetik.

from IDS

EP 0 893 117 A2

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Polymeren, erhältlich durch radikalisch initiierte Copolymerisation von Monomergemischen aus

- (a) 1 bis 99,99 Gew.-% eines kationischen Monomeren oder quaternisierbaren Monomeren
- (b) 0 bis 98,99 Gew.-% eines wasserlöslichen Monomeren,
- (c) 0 bis 50 Gew.-% eines weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren und
- (d) 0,01 bis 10 Gew.-% eines bi- oder multifunktionellen radikalisch copolymerisierbaren Monomeren,

und anschließende Quaternisierung des Polymeren, sofern als Monomeres (a) ein nicht quaternisiertes Monomer eingesetzt wird, als Wirkstoffe in kosmetischen Zubereitungen, bevorzugt in haarkosmetischen Zubereitungen, insbesondere als Konditioniermittel in Shampoos.

Kationische Polymere werden als Konditioniermittel in kosmetischen Formulierungen eingesetzt. Sie bewirken in erster Linie eine Verbesserung der Naßkämmbarkeit des Haares. Außerdem verhindern kationische Polymere die elektrostatische Aufladung des Haares.

In Shampoos werden vor allem kationische Zellulose-Derivate (Polyquaternium 10) eingesetzt. Allerdings beobachtet man bei diesen Verbindungen einen build-up Effekt, d. h. das Haar wird bei mehrfacher Anwendung mit dem Conditioner belegt und fühlt sich beschwert an.

Ferner finden Copolymere aus Acrylamid und Dimethyldiallylammoniumchlorid (Polyquaternium 7) Verwendung. Diese haben allerdings den Nachteil hoher Restmonomeregehalte, da Acrylamid und Dimethyldiallylammoniumchlorid ungünstige Copolymerisationsparameter aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein kationisches Konditioniermittel für Shampoos mit verbesserter Wirksamkeit und ohne build-up Effekt zu finden.

Quaternisierte Polymere und ihre Verwendung als Konditioniermittel in Haarpflegeformulierungen sind bekannt.

So wird in EP 246580 die Verwendung von Homo- und Copolymeren von 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchloriden u. a. als Haarkonditioniermittel beschrieben. EP 544158 und US 4 859 756 beanspruchen die Verwendung von Homo- und Copolymeren von chloridfreien, quaternisierten N-Vinylimidazolen in kosmetischen Zubereitungen. Aus EP 715843 ist die Verwendung von Copolymeren aus einem quaternierten N-Vinylimidazol, N-Vinylcaprolactam und N-Vinylpyrrolidon sowie optional einem weiteren Comonomer in kosmetischen Zubereitungen bekannt.

In keinem der genannten Patente ist die Verwendung von vernetzten Polymeren beschrieben.

DE 3209224 beschreibt die Herstellung von vernetzten Polymerisaten auf Basis N-Vinylpyrrolidon und (quaternisiertem) N-Vinylimidazol. Diese Polymerisate werden für die Verwendung als Adsorbentien und Ionenaustauscher beansprucht. Sie sind hochvernetzt, wasserunlöslich, wenig quellbar und daher nicht geeignet als Konditioniermittel in kosmetischen Formulierungen.

Aus US 4 058 491 sind vernetzte kationische Hydrogele aus N-Vinylimidazol oder N-Vinylpyrrolidon und einem quaternierten basischen Acrylat sowie weiteren Comonomeren bekannt. Diese Gele werden zur Komplexbildung und kontrollierten Freisetzung anionischer Wirksubstanzen vorgeschlagen.

WO 96/26229 beschreibt vernetzte Copolymere aus N-Vinylimidazolen und u. a. quaternisierten N-Vinylimidazolen. Die Polymerisate werden als Zusätze für Waschmittelformulierungen zur Inhibierung der Farbstoffübertragung und als Adsorbentien vorgeschlagen. Sie sind wasserunlöslich und für kosmetische Formulierungen nicht geeignet.

WO 96/37525 beschreibt die Herstellung von vernetzten Copolymeren aus u. a. N-Vinylpyrrolidon und quaternierten Vinylimidazolen in Gegenwart von Polymerisationsreglern und ihre Verwendung insbesondere in Waschmitteln.

DE 4213971 beschreibt Copolymerisate aus einer ungesättigten Carbonsäure, quaternisiertes Vinylimidazol und optional weiteren Monomeren und einem Vernetzer. Die Polymere werden als Verdickungs- und Dispergiermittel vorgeschlagen.

DE 2821239 (US 4348380) beschreibt Copolymere von quaternisierten Diallylammoniumverbindungen in haarkosmetischen Zubereitungen. Die Polymere sind unvernetzt.

DE 3106974 beansprucht ein Haarbehandlungsmittel vom Vorshampooartyp, das Homo- und Copolymere quaternisierter Diallylammoniumverbindungen enthält. Ein Vernetzer wird nicht erwähnt.

US 5275809, EP 522755, EP 521665 und EP 521666 beanspruchen Copolymere mit Dimethyldiallylammoniumchlorid für die Verwendung in Shampoos. In keiner der vorstehend genannten Schriften ist ein vernetztes Polymer beschrieben.

US 4 806 345 nennt vernetzte kationische Verdicker für kosmetische Formulierungen aus quaterniertem Dimethylaminoethylmethacrylat und Acrylamid.

WO 93/25595 nennt vernetzte kationische Copolymere auf Basis quaternierter Dialkylaminoalkylacrylate oder Dialkylaminoalkylacrylamiden. Als Anwendung wird der Einsatz dieser vernetzten Copolymere als Verdicker in kosmetischen Zubereitungen vorgeschlagen, z. B. in Shampoo-Formulierungen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die eingangs definierten vernetzten Polymere eine sehr gute konditionierende Wirkung in Shampoos aufweisen, während die entsprechenden unvernetzten Polymere nur eine geringe Wirksamkeit als Konditionierungsmittel in Shampoos zeigen.

Die erfindungsgemäße Verwendung betrifft Polymere, die erhältlich sind durch (i) radikalisch initiierte Copolymerisation von Monomergemischen aus

(a) 1 bis 99,99 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 50 Gew.-% eines kationischen Monomeren oder quaternisierbaren Monomeren

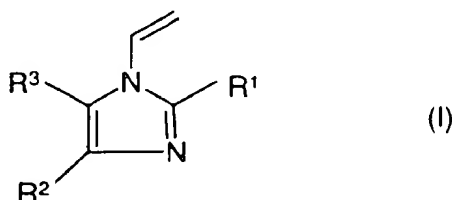
(b) 0 bis 98,99 Gew.-%, vorzugsweise 22 bis 97,98 Gew.-%, besonders bevorzugt 45 bis 97,95 Gew.-% eines waserlöslichen Monomeren,

(c) 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-% besonders bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% eines weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren und

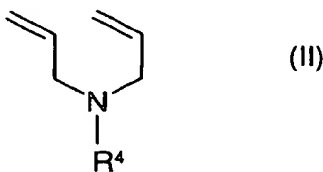
(d) 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% eines bi- oder multifunktionellen radikalisch copolymerisierbaren Monomeren;

und (ii) anschließende Quaternisierung des Polymeren, sofern als Monomeres (a) ein nicht quaternisiertes Monomer eingesetzt wird, als Konditionierungsmittel für Zusammensetzungen in der Haarkosmetik.

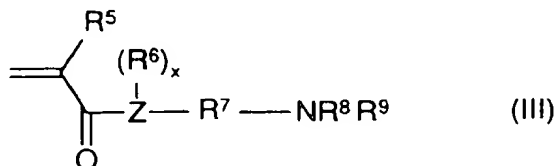
Geeignete Monomere (a) sind die N-Vinylimidazol-Derivate der allgemeinen Formel (I), worin R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> -Alkyl oder Phenyl steht.



Weiterhin eignen sich Diallylamine der allgemeinen Formel (II), worin R<sup>4</sup> für C<sub>1</sub> - C<sub>24</sub> -Alkyl steht.



Weiterhin eignen sich N,N-Dialkylaminoalkylacrylate und -methacrylate und N,N-Dialkylaminoalkylacrylamide und -methacrylamide der allgemeinen Formel (III),



wobei  $R^5$ ,  $R^6$  unabhängig für ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest stehen,  $R^7$  für ein Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen, optional substituiert durch Alkylreste und  $R^8$ ,  $R^9$  für  $C_1 - C_{24}$  Alkylreste. Z steht für ein Stickstoffatom zusammen mit  $x = 1$  oder für ein Sauerstoffatom zusammen mit  $x = 0$ .

Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (III) sind N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminohexyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminooctyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminododecyl(meth)acrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[3-(dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[8-(dimethylamino)octyl]methacrylamid, N-[12-(dimethylamino)dodecyl]methacrylamid, N-[3-(diethylamino)propyl]methacrylamid, N-[3-(diethylamino)propyl]acrylamid.

Zur Quaternisierung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) - (III) eignen sich beispielsweise Alkylhalogenide mit 1 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe, z. B. Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid, Laurylchlorid und Benzylhalogenide, insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid. Weitere geeignete Quaternisierungsmittel sind Dialkylsulfate, insbesondere Dimethylsulfat oder Diethylsulfat. Die Quaternisierung der basischen Monomere der allgemeinen Formel (I) - (III) kann auch mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid in Gegenwart von Säuren durchgeführt werden.

Die Quaternisierung des Monomeren oder eines Polieren mit einem der genannten Quaternisierungsmittel kann nach allgemein bekannten Methoden erfolgen.

Bevorzugte Quaternisierungsmittel sind: Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat.

Bevorzugte Beispiele für Monomere (a) sind 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid und -methosulfat, Dimethyldiallylammmoniumchlorid sowie N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat und N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, die durch Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat quaternisiert wurden.

Besonders bevorzugte Monomere (a) sind 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid und -methosulfat und Dimethyldiallylammmoniumchlorid, ganz besonders bevorzugt sind 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid und -methosulfat.

Geeignete wasserlösliche Monomere (b) sind N-Vinylactame, z. B. N-Vinylpiperidon, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam, N-Vinylacetamid, N-Methyl-N-vinylacetamid, Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Vinylloxazolidon, N-Vinyltriazol, Hydroxyalkyl(meth)acrylate, z. B. Hydroxyethyl(meth)acrylat und Hydroxypropyl(meth)acrylate, oder Alkylethylenglykol(meth)acrylate mit 1 bis 50 Ethylenglykoleinheiten im Molekül.

Außerdem eignen sich N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel (I), worin  $R^1$  bis  $R^3$  für Wasserstoff,  $C_1 - C_4$ -Alkyl oder Phenyl steht, Dialkylamine der allgemeinen Formel (II) sowie Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate und Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide der allgemeinen Formel (III), z. B. Dimethylaminoethylmethacrylat oder Dimethylaminopropylmethacrylamid.

Ferner eignen sich ungesättigte Carbonsäuren, z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Malein säure, Fumarsäure oder ihre entsprechenden Anhydride sowie ungesättigte Sulfonsäuren, wie z. B. Acrylamidomethylpropansulfonsäure.

Bevorzugt werden als Monomere (b) N-Vinylactame eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt ist N-Vinylpyrrolidon.

Als Monomere (c) eignen sich  $C_1$  bis  $C_{24}$ , -, insbesondere  $C_1$  bis  $C_{10}$ -Alkylester der (Meth)acrylsäure, z. B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat und Acrylamide wie N-tert.-Butylacrylamid oder N-tert.-Octylacrylamid. Ferner eignen sich Carbonsäurevinylester, z. B. Vinylacetat oder Vinylpropionat.

Monomere (d), die eine vernetzende Funktion besitzen, sind Verbindungen mit mindestens 2 ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen im Molekül.

Geeignete Vernetzer sind zum Beispiel Acrylester, Methacrylester, Allylether oder Vinylether von mindestens zweiwertigen Alkoholen. Die OH-Gruppen der zugrundeliegenden Alkohole können dabei ganz oder teilweise verethert oder verestert sein; die Vernetzer enthalten aber mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen.

Beispiele für die zugrundeliegenden Alkohole sind zweiwertige Alkohole wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, But-2-en-1,4-diol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dimethyl-1,3-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolmonoester, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis[4-(2-hydroxypropyl)phenyl]propan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, 3-Thiopentan-1,5-diol, sowie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 10 000. Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Copolymerisate, die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen eingebaut enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für zugrundeliegende Alkohole mit mehr als zwei OH-Gruppen sind Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, 1,2,5-Pentantriol, 1,2,6-Hexantriol, Triethoxycyanursäure, Sorbitan, Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose. Selbstverständlich können die mehrwer-

tigen Alkohole auch nach Umsetzung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid als die entsprechenden Ethoxylate bzw. Propoxylate eingesetzt werden. Die mehrwertigen Alkohole können auch zunächst durch Umsetzung mit Epichlorhydrin in die entsprechenden Glycidylether überführt werden.

Weitere geeignete Vernetzer sind die Vinylester oder die Ester einwertiger, ungesättigter Alkohole mit ethylenisch ungesättigten C3- bis C6-Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Beispiele für solche Alkohole sind Allylalkohol, 1-Buten-3-ol, 5-Hexen-1-ol, 1-Octen-3-ol, 9-Decen-1-ol, Dicyclopentenylalkohol, 10-Undecen-1-ol, Zimtalkohol, Citronellol, Crotylalkohol oder cis-9-Octadecen-1-ol. Man kann aber auch die einwertigen, ungesättigten Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäuren verestern, beispielsweise Malonsäure, Weinsäure, Trimellitsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Citronensäure oder Bernsteinsäure.

Weitere geeignete Vernetzer sind Ester ungesättigter Carbonsäuren mit den oben beschriebenen mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise der Ölsäure, Crotonsäure, Zimtsäure oder 10-Undecensäure.

Geeignet als Monomere (d) sind außerdem geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, die bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen, z.B. Divinylbenzol, Divinyltoluol, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien, 4-Vinyl-1-cyclohexen, Trivinylcyclohexan oder Polybutadiene mit Molekulargewichten von 200 - 20 000.

Als Vernetzer sind ferner geeignet die Acrylsäureamide, Methacrylsäureamide und N-Allylamine von mindestens zweiwertigen Aminen. Solche Amine sind zum Beispiel 1,2-Diaminomethan, 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,12-Dodecandiamin, Piperazin, Diethylentriamin oder Isophorondiamin. Ebenfalls geeignet sind die Amide aus Allylamin und ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, oder mindestens zweiwertigen Carbonsäuren, wie sie oben beschrieben wurden.

Ferner sind Triallylamin und Triallylmonoalkylammoniumsalze, z. B. Triallylmethylammoniumchlorid oder -methylsulfat, als Vernetzer geeignet.

Geeignet sind auch N-Vinyl-Verbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amidien, Cyanuraten oder Urethanen, beispielsweise von Harnstoff, Ethylenharnstoff, Propylenharnstoff oder Weinsäurediamid, z. B. N,N'-Divinylethylenharnstoff oder N,N'-Divinylpropylenharnstoff.

Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan.

Vorzugsweise werden solche Vernetzer eingesetzt, die in der Monomermischung löslich sind.

Besonders bevorzugt eingesetzte Vernetzer sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Triallylamin und Triallylkylammoniumsalze, Divinylimidazol, Pentaerythrittrialylether, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylenoxiden oder mehrwertigen Alkoholen, die mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzt worden sind.

Ganz besonders bevorzugt als Vernetzer sind Methylenbisacrylamid, N,N'-Divinylethylenharnstoff und Acrylsäureester von Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin oder Acrylsäureester von mit Ethylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzten Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin.

Die Monomere (a) bis (d) können jeweils einzeln oder im Gemisch mit anderen Monomeren der gleichen Gruppe eingesetzt werden.

Die Herstellung der Polymerisate kann nach den an sich bekannten Verfahren der radikalisch initiierten Polymerisation, z. B. durch Lösungspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Fällungspolymerisation, Umgekehrte Suspensionspolymerisation oder Umgekehrte Emulsionspolymerisation erfolgen, ohne daß die verwendbaren Methoden darauf beschränkt sind.

Die Polymerisation erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 20 °C bis 130 °C und bei Normaldruck oder unter Eigendruck.

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die hierfür üblichen wasserlöslichen und wasserunlöslichen Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butyl-per-2-ethylhexanoat, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-isobutyronitril, Azo-bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid oder 2,2'-Azo-bis-(2-methylbutyronitril). Geeignet sind auch Initiatormischungen oder Redox-Initiator Systeme, wie z. B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat / Natriumperoxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid / Natriumdisulfid, tert.-Butylhydroperoxid / Natriumhydroxymethansulfonat. Die Initiatoren können in den üblichen Mengen eingesetzt werden, beispielsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der zu polymerisierenden Monomeren.

Das Molekulargewicht und der K-Wert der Polymerisate läßt sich in an sich bekannter Weise durch die Wahl der Polymerisationsbedingungen, beispielsweise Polymerisationsdauer, Polymerisationstemperatur oder Initiatorkonzentration, und durch den Gehalt an Vernetzer in einem breiten Bereich variieren. Die K-Werte der Polymerisate liegen in einem Bereich zwischen 30 bis 350, vorzugsweise 50 bis 350.

Die K-Werte werden nach Fikentscher, Cellulosechemie, Bd. 13, S. 58-64 (1932) bei 25 °C 0,1 %ig in 0,5 molarer Kochsalzlösung gemessen.

Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich als Konditionierungsmittel in kosmetischen Zubereitungen, vor allem

haarkosmetische Zubereitungen wie Haarkuren, Haarlotionen, Haarspülungen, Haaremulsionen, Spitzenfluids, Egalisierungsmitteln für Dauerwellen, 'Hot-Oil-Treatment'-Präparate, Conditioner, Festigerlotionen oder Haarsprays.

Je nach Anwendungsgebiet können die haarkosmetischen Zubereitungen als Spray, Schaum, Gel, Gelspray oder Mousse appliziert werden.

Die haarkosmetischen Zubereitungen können neben den erfindungsgemäßen Polymeren und geeigneten Lösungsmitteln wie Wasser oder Wasser/Alkohol-Gemischen noch in der Kosmetik übliche Zusätze wie Emulgatoren, Konservierungsmittel, Parfümöle, Pflegestoffe wie Panthenol, Collagen, Vitamine, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Salze, Konsistenzgeber, Silikone, Feuchthaltemittel, Rückfetter und weitere übliche Additive enthalten.

Man kann die erfindungsgemäßen Polymere auch mit herkömmlichen Haarkosmetik-Polymeren abmischen, falls ganz spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

Als herkömmliche Haarkosmetik-Polymere eignen sich beispielsweise anionische Polymere. Solche anionischen Polymere sind Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure oder deren Salze, Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane und Polyharnstoffe. Besonders geeignete Polymere sind Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luvimer® 100P), Copolymere aus Ethylacrylat und Methacrylsäure (z.B. Luvimer® MAE), Copolymere aus N-tert-Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultrahold® 8, strong), Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure, Vinylpropilat (z.B. Luviset® CAP), Maleinsäureanhydridcopolymere, ggf. mit Alkoholen umgesetzt, anionische Polysiloxane, z.B. carboxyfunktionelle, Copolymere aus Vinylpyrrolidon, t-Butylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luviskol® VBM).

Ganz besonders bevorzugt werden als anionische Polymere Acrylate mit einer Säurezahl größer gleich 120 und Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure.

Weitere geeignete Haarkosmetik-Polymere sind kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z. B. Copolymere aus Vinylpyrrolidon/ N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon / Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam / N-Vinylpyrrolidon / N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7).

Als weitere Haarkosmetik-Polymere sind auch neutrale Polymere geeignet wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulosederivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate.

Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können die Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyethersiloxane oder Silikonharze.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate eignen sich insbesondere zur Verwendung als Konditionierungsmittel in Shampoo-Formulierungen.

Die Shampooformulierungen enthalten üblicherweise anionische Tenside als Basistenside und amphotere und nichtionische Tenside als Cotenside.

Die Formulierungen enthalten 2 - 50 Gew.-% Tenside, bevorzugt 5 - 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 - 30 Gew.-%.

In den Shampooformulierungen können alle in Shampoos üblicherweise eingesetzte anionische, neutrale, amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoilsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefin sulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z. B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten im Molekül aufweisen.

Geeignet sind zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlauroylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamindodecylbenzolsulfonat.

Geeignete amphotere Tenside sind zum Beispiel Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate oder -propionate, Alkylamphodiacetate oder -dipropionate.

Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Laurylbetain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamidopropionat eingesetzt werden.

Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 - 60 Mole auf ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminoxide, Mono-

oder Dialkylalkanolamide, Fettsäureester von Polyethylenglykolen, ethoxylierte Fettsäureamide, Alkylpolyglykoside oder Sorbitanetherester geeignet.

Außerdem können die Shampooformulierungen übliche kationische Tenside enthalten, wie z. B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

Die erfindungsgemäßen Polymere werden üblicherweise zwischen 0,01 - 5 Gew.-% eingesetzt, bevorzugt zwischen 0,05 und 2 Gew.-%.

Zusätzlich können auch weitere in Shampoos übliche kationische Polymere eingesetzt werden, so z. B. Copolymere aus Acrylamid und Dimethyldiallylammoniumchlorid (Polyquaternium-7), kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-10), Guar-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid (INCI: Hydroxypropyl Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und quaternisiertem N-Vinylimidazol (Polyquaternium-16, -44, -46) und andere.

Weiterhin können die Shampooformulierungen Verdicker, wie z. B. Kochsalz, PEG-55, Propylene Glycol Oleate, PEG-120 Methyl Glucose Dioleate und andere, sowie Konservierungsmittel, weitere Wirk- und Hilfsstoffe und Wasser enthalten.

#### A Herstellung der Polymere

##### Beispiel 1

In einer Rührapparatur wurden 400 g Wasser und 46 g Dimethyldiallylammoniumchlorid-Lösung (65 %ig) vorgelegt. Zu dieser Vorlage wurde 10 % von Zulauf 1, bestehend aus 270 g N-Vinylpyrrolidon und 0,6 g N,N'-Divinylethylenharnstoff, gegeben. Unter Rühren im Stickstoffstrom wurde auf 60 °C aufgeheizt und Zulauf 1 während 3 Stunden sowie Zulauf 2, bestehend aus 0,9 g 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in 100 g Wasser, während 4 Stunden zudosiert. Nach 3 Stunden verdünnte man mit 700 g Wasser und ließ eine weitere Stunde rühren. Danach gab man 1,5 g 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in 30 g Wasser zu und ließ weitere 2 Stunden bei 60 °C rühren. Man erhielt eine farblose hochviskose Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 20,9 % und einem K-Wert von 80,3.

##### Beispiel 2

In einer Rührapparatur wurden 300 g von Zulauf 1, bestehend aus 200 g N-Vinylpyrrolidon, 77 g Dimethyldiallylammoniumchlorid-Lösung (65 %ig), 1,13 g N,N'-Divinylethylenharnstoff und 440 g Wasser, vorgelegt und unter Rühren im Stickstoffstrom auf 60 °C aufgeheizt. Der Rest von Zulauf 1 wurde in 2 Stunden und Zulauf 2, bestehend aus 0,75 g 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in 100 g Wasser, in 4 Stunden zudosiert. Nach Ende von Zulauf 1 wurde das Reaktionsgemisch mit 1620 g Wasser verdünnt. Nach Ende von Zulauf 2 ließ man eine weitere Stunde bei 60 °C rühren, gab danach 1,25 g 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in 65 g Wasser zu und rührte eine weitere Stunde. Man erhielt eine farblose hochviskose Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 10,2 % und einem K-Wert von 80.

##### Beispiel 3

In einer Rührapparatur wurden 130 g Wasser und 48 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid vorgelegt und unter Rühren im Stickstoffstrom auf 60 °C aufgeheizt. Danach wurden Zulauf 1, bestehend aus 192 g N-Vinylpyrrolidon, 0,48 g N,N'-Divinylethylenharnstoff und 450 g Wasser, in 3 Stunden und Zulauf 2, bestehend aus 1,44 g 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in 80 g Wasser, während 4 Stunden zudosiert. Anschließend wurde noch eine Stunde bei 60 °C gerührt. Um den Ansatz rührfähig zu halten, wurde nach Bedarf mit insgesamt 2100 g Wasser verdünnt. Man erhielt eine farblose hochviskose Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 8,2 % und einem K-Wert von 105.

##### Beispiel 4

In einer Rührapparatur wurden 716 g Wasser vorgelegt und unter Rühren im Stickstoffstrom auf 60 °C aufgeheizt. Danach wurde Zulauf 1, bestehend aus 180 g N-Vinylpyrrolidon, 20 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, 0,32 g N,N'-Divinylethylenharnstoff und 25 g Wasser, in 2 Stunden und Zulauf 2, bestehend aus 0,6 g 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in 60 g Wasser, in 3 Stunden zudosiert. Nach Ende von Zulauf 1 wurde das Reaktionsgemisch mit 1000 g Wasser verdünnt. Im Anschluß an Zulauf 2 wurde noch 3 Stunden bei 70 °C gerührt. Man erhielt eine farblose hochviskose Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 11,0 % und einem K-Wert von 86.

##### Beispiel 5

In einer Rührapparatur wurden 440 g Wasser vorgelegt und unter Rühren im Stickstoffstrom auf 60 °C aufgeheizt.

## EP 0 893 117 A2

Danach wurde Zulauf 1, bestehend aus 180 g N-Vinylpyrrolidon, 20 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, 0,30 g N,N'-Divinylethylenharnstoff und 25 g Wasser, in 2 Stunden und Zulauf 2, bestehend aus 0,6 g 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in 60 g Wasser, in 3 Stunden zudosiert. Im Anschluß an Zulauf 2 wurde noch 3 Stunden bei 70 °C gerührt. Um das Reaktionsgemisch rührfähig zu halten, wurde bei Bedarf insgesamt mit 1275 g Wasser verdünnt. Man erhielt eine farblose hochviskose Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 11,3 % und einem K-Wert von 105.

### Beispiel 6

In einer Rührapparatur wurden 650 g Wasser vorgelegt und unter Rühren im Stickstoffstrom auf 60 °C aufgeheizt. Danach wurde Zulauf 1, bestehend aus 225 g N-Vinylpyrrolidon, 25 g 2,3-Dimethyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, 0,25 g N,N'-Divinylethylenharnstoff und 580 g Wasser, in 3 Stunden und Zulauf 2, bestehend aus 0,7 g 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in 100 g Wasser, in 4 Stunden zudosiert. Nach Ende von Zulauf 1 wurde das Reaktionsgemisch mit 835 g Wasser verdünnt. Im Anschluß an Zulauf 2 wurde noch eine Stunde gerührt und 1,25 g 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in 77 g Wasser nachdosiert. Danach rührte man noch 2 Stunden bei 70 °C. Man erhielt eine farblose hochviskose Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 10,4 % und einem K-Wert von 106.

### Beispiel 7

In einer Rührapparatur wurden 650 g Wasser vorgelegt und unter Rühren im Stickstoffstrom auf 60 °C aufgeheizt. Danach wurde Zulauf 1, bestehend aus 225 g N-Vinylpyrrolidon, 25 g 2,3-Dimethyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, 0,375 g N,N'-Divinylethylenharnstoff und 580 g Wasser, in 3 Stunden und Zulauf 2, bestehend aus 0,7 g 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in 100 g Wasser, während 4 Stunden zudosiert. Nach Ende von Zulauf 1 wurde das Reaktionsgemisch mit 1135 g Wasser verdünnt. Im Anschluß an Zulauf 2 wurde noch eine Stunde gerührt und 1,25 g 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in 77 g Wasser nachdosiert. Danach rührte man noch 2 Stunden bei 70 °C. Man erhielt eine farblose hochviskose Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 9,2 % und einem K-Wert von 92.

### Beispiel 8

In einem Reaktionsgefäß mit Stickstoffspülung wurden 800 g Cyclohexan, 5 g Sorbitanmonooleat, 5 g Hypermer B246<sup>1</sup> und 1 g 2,2'-Azo-bis(2,4-dimethylvaleronitril) vorgelegt und auf 65 °C erwärmt. Der Zulauf, bestehend aus 100 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, 100 g N-Vinylpyrrolidon, 100 g Wasser und 0,25 g Tripropylenglycoldiacrylat, wurde innerhalb 20 Minuten zudosiert. Anschließend wurde 6 Stunden bei 65 °C gerührt. Dann wurden 200 g Cyclohexan zugesetzt und das Wasser azeotrop abdestilliert, das Polymerisat abfiltriert und getrocknet. Der K-Wert einer wässrigen Lösung des Polymerisates betrug 114.

### Beispiel 9

In einer Rührapparatur wurden 900 g Ethylacetat vorgelegt und unter Rühren im Stickstoffstrom auf 77 °C aufgeheizt. Danach wurde Zulauf 1, bestehend aus 270 g N-Vinylpyrrolidon, 30 g 1-Vinylimidazol und 0,3 g N,N'-Divinylethylenharnstoff, in 3 Stunden und Zulauf 2, bestehend aus 3 g 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril) in 80 g Ethylacetat, während 4 Stunden zudosiert. Danach rührte man noch 2 Stunden, kühlte auf Raumtemperatur ab und versetzte mit 36 g Dimethylsulfat. Anschließend rührte man eine halbe Stunde bei Raumtemperatur und weitere 2 Stunden bei 70 °C. Das erhaltene Pulver wurde abfiltriert und getrocknet. Der K-Wert einer wässrigen Lösung des Polymerisates betrug 125.

### Beispiel 10:

In einer Rührapparatur wurden 440 g Wasser vorgelegt und unter Rühren im Stickstoffstrom auf 60 °C aufgeheizt. Danach wurde Zulauf 1, bestehend aus 144 g N-Vinylpyrrolidon, 16 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, 1,4 g Tetraethylenglykoldiacrylat und 100 g Wasser, in 2 Stunden und Zulauf 2, bestehend aus 0,8 g 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in 50 g Wasser, in 3 Stunden zudosiert. Im Anschluß an Zulauf 2 wurde noch 3 Stunden bei 70 °C gerührt. Um das Reaktionsgemisch rührfähig zu halten, wurde bei Bedarf insgesamt mit 1200 g Wasser verdünnt. Man erhielt eine farblose hochviskose Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 8,5 % und einem K-Wert von 95.

<sup>1</sup> Hypermer B246<sup>®</sup> polymeres Tensid der Fa. ICI



## Beispiel 11:

In einer Rührapparatur wurden 550 g Wasser vorgelegt und unter Rühren im Stickstoffstrom auf 60 °C aufgeheizt. Danach wurde Zulauf 1, bestehend aus 102 g N-Vinylpyrrolidon, 26 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, 0,8 g Triallylamin und 100 g Wasser in 2 Stunden zudosiert. Zulauf 2, bestehend aus 0,6 g 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in 50 g Wasser, wurde in 3 Stunden zur Reaktionsmischung zugegeben. Im Anschluß an Zulauf 2 wurde noch 3 Stunden bei 70 °C gerührt. Um das Reaktionsgemisch rührfähig zu halten, wurde bei Bedarf insgesamt mit 1000 g Wasser verdünnt. Man erhielt eine schwach gelbliche, hochviskose Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 7,0 % und einem K-Wert von 102.

## Beispiel 12:

Beispiel 11 wurde wiederholt, nur wurde anstelle von Triallylamin 2,2 g Pentaerythrittriallylether eingesetzt. Man erhielt eine schwach gelbliche, hochviskose Polymerlösung mit einem K-Wert von 95.

## Beispiel 13:

In einer Rührapparatur wurden 440 g Wasser vorgelegt und unter Rühren im Stickstoffstrom auf 60 °C aufgeheizt. Danach wurde Zulauf 1, bestehend aus 150 g N-Vinylpyrrolidon, 8 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, 0,6 g Triallylamin und 100 g Wasser, in 2 Stunden und Zulauf 2, bestehend aus 0,8 g 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in 50 g Wasser, in 3 Stunden zudosiert. Im Anschluß an Zulauf 2 wurde noch 3 Stunden bei 70 °C gerührt. Um das Reaktionsgemisch rührfähig zu halten, wurde bei Bedarf insgesamt mit 1200 g Wasser verdünnt. Man erhielt eine farblose hochviskose Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 8,1 % und einem K-Wert von 98.

## Beispiel 14:

In einem Reaktionsgefäß mit Stickstoffspülung wurden 800 g Cyclohexan, 5 g Sorbitanmonooleat und 5 g Hypermer B246<sup>2</sup> vorgelegt und auf 60 °C erwärmt. Zulauf 1, bestehend aus 60 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, 140 g N-Vinylpyrrolidon, 150 g Wasser und 1,0 g Triallylamin, und Zulauf 2, bestehend aus 0,6 g 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in 50 g Wasser, wurden innerhalb 1 Stunde zudosiert. Anschließend wurde weitere 6 Stunden bei 60 °C gerührt. Dann wurden 200 g Cyclohexan zugesetzt und das Wasser azeotrop abdestilliert, das Polymerisat abfiltriert und getrocknet.

## Beispiel 15:

In einem Reaktionsgefäß mit Stickstoffspülung wurden 800 g Cyclohexan, 5 g Sorbitanmonooleat und 5 g Hypermer B246<sup>3</sup> vorgelegt und auf 60 °C erwärmt. Zulauf 1, bestehend aus 20 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, 180 g N-Vinylpyrrolidon, 150 g Wasser und 0,5 g Triallylamin, wurde innerhalb 1 Stunde und Zulauf 2, bestehend aus 1,2 g 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in 70 g Wasser, innerhalb 4 Stunden zudosiert. Anschließend wurde weitere 3 Stunden bei 60 °C gerührt. Dann wurden 200 g Cyclohexan zugesetzt und das Wasser azeotrop abdestilliert, das Polymerisat abfiltriert und getrocknet.

## Beispiel 16

In einer Rührapparatur wurden 400 g Wasser, 100 g N-Vinylpyrrolidon, 11 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat und 0,4 g Triallylamin vorgelegt und unter Rühren im Stickstoffstrom auf 60 °C aufgeheizt. Danach wurde Zulauf 1, bestehend aus 0,6 g 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in 50 g Wasser, in 3 Stunden zur Reaktionsmischung zugegeben und mit 1000 g Wasser verdünnt. Anschließend wurde noch 3 Stunden bei 80 °C gerührt. Man erhielt eine farblose, hochviskose Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 7,6 % und einem K-Wert von 110.

## B Verwendung der Polymere als Konditionierungsmittel

## Beispiele 17-21

Im folgenden wurden 6 Shampoos gemäß untenstehender Formulierung unter Verwendung der Polymere aus den

<sup>2</sup> Hypermer B24<sup>®</sup> polymeres Tensid der Fa. ICI

<sup>3</sup> Hypermer B24<sup>®</sup> polymeres Tensid der Fa. ICI

## EP 0 893 117 A2

Beispielen 1-15 hergestellt und ihre haarkosmetischen Eigenschaften ermittelt.

Beispiele 22-24 (Vergleichsversuche)

5 Es wurden 3 Shampoos gemäß untenstehender Formulierung hergestellt, wobei jedoch kationische Polymere eingesetzt wurden, die keinen Vernetzer enthielten.

Shampooformulierung für Beispiele 16-24 in Tabelle 1:

10	Natriumlaurylethersulfat	10.0 %
	Cocamidopropylbetain	4.0 %
	Polymer (aus Beispiel 1-15)	0.1 bzw. 0.5 %
15	Wasser	ad 100 %

Testmethoden:

20

a) Naßkämmbarkeit/Trockenkämmbarkeit

25 An einer Zug/Druck-Prüfmaschine wird die Kämmbarkeit bestimmt, welche notwendig ist, einen Kamm durch eine Haartresse zu ziehen. Die Kämmkraftabnahme wird wie folgt berechnet (je größer der Wert, desto besser das Shampoo).

$$\% \text{ Kämmkraftabnahme} = 100 (1 - A_y/A_o)$$

$A_y$  = Kämmarbeit nach Behandlung mit Testshampoo (siehe Beispiele)

30  $A_o$  = Kämmarbeit nach Behandlung mit Shampoo ohne Polymer (Blindwert)

b) Schaumcremigkeit

Subjektive Bewertung mit einer Notenskala von 1 (sehr gut) bis 3 (schwach)

35 Sowohl die Kämmbarkeit des Haares als auch die Schaumcremigkeit wird durch die Art und Menge des Polymers beeinflusst.

40

45

50

55

Tabelle 1:  
Anwendungstechnische Prüfungen mit dem oben genannten  
Testshampoo

Shampoo Beispiel Nr	Herstellbeispiel Nr	Kämmkraft-ab- nahme naß 0.1 %/ 0.5 % Polymer	Kämmkraft-ab- nahme trocken 0.5 % Polymer	Schaum- cremigkeit (Note)
17	1	47 %/ 57 %	—	sehr gut
18	4	55 %/ 64 %	48 %	sehr gut
19	7	52 %/ 60 %	-	sehr gut
20	11	37 % / 55 %	-	sehr gut
21	14	62 % / 65 %	.....	sehr gut
22	15	51 % / 66 %	—	sehr gut
23	Polyquater- nium—16	0 % / 19 %	minus 40 %	schwach
24	Polyquater- nium —7	12 %/ 24 %	24 %	gut
25	Polyquater- nium—10	21 %/ 29 %	21 %	gut

Die Beispiele 17 - 22 zeigen deutlich die hervorragenden Eigenschaften bei erfindungsgemäßer Verwendung gegenüber bekannter Verwendung (Beispiele 23 - 25).

#### Patentansprüche

##### 1. Verwendung von Polymeren, die erhältlich sind durch

(i) radikalisch initiierte Copolymerisation von Monomergemischen aus

(a) 1 bis 99,99 Gew.-% eines kationischen Monomeren oder quaternisierbaren Monomeren

(b) 0 bis 98,99 Gew.-% eines wasserlöslichen Monomeren,

(c) 0 bis 50 Gew.-% eines weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren und

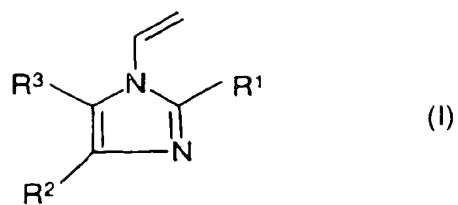
(d) 0,01 bis 10 Gew.-% eines bi- oder multifunktionellen radikalisch copolymerisierbaren Monomeren, und

(ii) anschließende Quaternisierung des Polymeren, sofern als Monomeres (a) ein nicht quaternisiertes Monomer eingesetzt wird,

als Konditionierungsmittel in Zubereitungen für die Haarkosmetik.

##### 2. Verwendung nach Anspruch 1 in Shampoos.

##### 3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1-2 wobei als Monomer (a) N-Vinylimidazol-Derivate der allgemeinen Formel (I), worin R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> -Alkyl oder Phenyl steht, verwendet werden.



- 10
4. Haarkosmetische Zusammensetzungen enthaltend als Konditionierungsmittel ein Polymer gemäß einem der vor-
- 15 stehenden Ansprüche.